

# **MANUFACTURING METHOD OF CARBON NANOTUBE AND/OR FULLERENE AND MANUFACTURING DEVICE THEREFOR**

**Publication number:** JP2001348215 (A)

**Publication date:** 2001-12-18

**Inventor(s):** ANAZAWA KAZUNORI; SHITAYA HIROSHI; WATANABE HIROYUKI; SHIMIZU MASAOKI +

**Applicant(s):** FUJI XEROX CO LTD +

**Classification:**

- **International:** B82B3/00; C01B31/02; D01F9/12; B82B3/00; C01B31/00; D01F9/12; (IPC1-7): B82B3/00; C01B31/02

- **European:** C01B31/02B; D01F9/12; Y01N6/00

**Application number:** JP20000163489 20000531

**Priority number(s):** JP20000163489 20000531

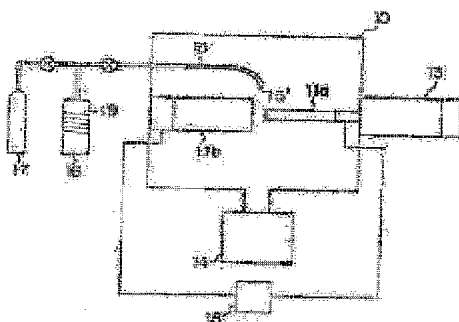
**Also published as:**

US2001050219 (A1)

US6884404 (B2)

## **Abstract of JP 2001348215 (A)**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a manufacturing method and manufacturing device capable of continuously manufacturing high purity nanotube and/or fullerene with high production efficiency. **SOLUTION:** The manufacturing method of carbon nanotube or the like is performed by reducing the pressure in a system to  $\leq 1.3$  Pa, supplying at least a carbon-containing liquid material, changing the pressure in the system to 1.3-93.3 kPa, discharging arc and supplying the carbon-containing liquid material into the discharge plasma generated by the arc discharge to decompose the carbon-containing liquid material to form carbon nanotube and/or fullerene. At least a pair of electrodes 11a and 11b for generating discharge plasma by the arc discharge is provided in a vacuum chamber 10 and the vacuum chamber 10 is equipped with a gas supply means 17 capable of supplying a carrier gas and a raw material supply means 16 capable of supplying the carbon-containing liquid material to the discharge plasma through an introducing pipe 15.



Data supplied from the **espacenet** database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-348215  
(P2001-348215A)

(43) 公開日 平成13年12月18日 (2001. 12. 18)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 1 B 31/02	1 0 1	C 0 1 B 31/02	1 0 1 F 4 G 0 4 6
B 8 2 B 3/00		B 8 2 B 3/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-163489 (P2000-163489)

(22) 出願日 平成12年 5 月31日 (2000. 5. 31)

(71) 出願人 000005496

富士ゼロックス株式会社  
東京都港区赤坂二丁目17番22号

(72) 発明者 穴澤 一則

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(72) 発明者 下谷 啓

神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロックス株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

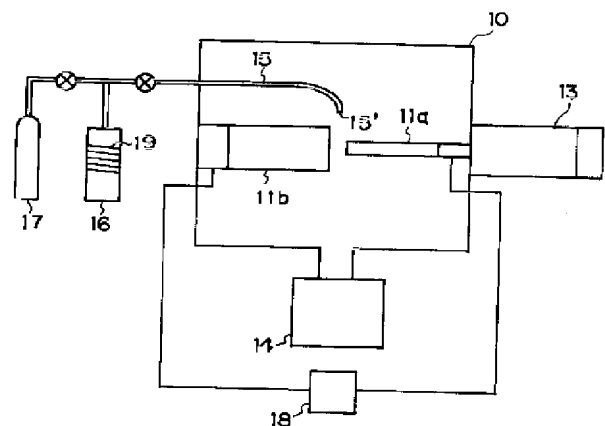
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法、並びにその製造装置

(57) 【要約】

【課題】 純度の高いナノチューブやフラーレンを高い製造効率で、連続的に製造し得る製造方法および製造装置の提供。

【解決手段】 系内を1.3 Pa以下に減圧し、少なくとも含炭素液状物質を供給して系内を1.3 kPa～93.3 kPaとし、アーク放電を行い、該アーク放電により発生する放電プラズマ中に含炭素液状物質を供給し、該含炭素液状物質を分解等して、カーボンナノチューブおよび／またはフラーレンを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブ等の製造方法である。また、少なくとも、真空チャンバー10内にアーク放電を行って放電プラズマを発生させる一対の電極11a、11bが設けられ、かつ、前記真空チャンバー10内にキャリアガスを供給し得るガス供給手段17と、前記放電プラズマ中に導入管15から含炭素液状物質を供給し得る原料供給手段16と、を具備することを特徴とするカーボンナノチューブ等の製造装置である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 系内を1.3Pa以下に減圧し、少なくとも含炭素液状物質を供給して系内を1.3kPa～93.3kPaとし、アーク放電を行い、該アーク放電により発生する放電プラズマ中に含炭素液状物質を供給し、該含炭素液状物質を分解もしくは励起して、カーボンナノチューブおよび／またはフラーレンを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法。

【請求項2】 前記含炭素液状物質が、有機溶媒であることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法。

【請求項3】 前記含炭素液状物質が、石油系液体、鉱物油および脂肪酸エステル of のいずれかであることを特徴とする請求項1に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法。

【請求項4】 少なくとも、真空チャンバー内にアーク放電を行って放電プラズマを発生させる一対の電極が設けられ、かつ、前記真空チャンバー内にキャリアガスを供給し得るガス供給手段と、前記放電プラズマ中に導入管から含炭素液状物質を供給し得る原料供給手段と、を具備することを特徴とするカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置。

【請求項5】 前記原料供給手段が含炭素液状物質を霧状に供給し得ることを特徴とする請求項4に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置。

【請求項6】 さらに、前記一対の電極間の距離を調整し得る間隙調整手段を具備することを特徴とする請求項4または5に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置。

【請求項7】 前記一対の電極のうち、少なくとも一方の電極を冷却し得る冷却手段が設けられていることを特徴とする請求項4～6のいずれかに記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、カーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法、並びにその製造装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】1985年に発見された $C_{60}$ を代表とするフラーレンや1991年に発見されたカーボンナノチューブは、それまでの炭素物質とは異なる特異な電子物性を示すため、グラファイト、アモルファスカーボン、ダイヤモンドとは異なる新しい炭素の同素体として注目を集めている。

【0003】例えば、 $C_{60}$ や $C_{70}$ に代表されるフラーレンは、それら以外にも多数の種類があり、多数の炭素原子が球状の籠型に配置されて一つの分子を構成してい

る。またフラーレンは、ベンゼン等の有機溶媒に可溶なため取り扱い性が高く、超伝導体や半導体としての性質だけでなく、高い光官能効果を示すので、電子写真感光材料としての応用も考えられている。さらに、フラーレンの内部に異種の元素をドーブしたり、外部に多種の化学官能基を付与することで、機能性材料として有効な物性が発現する。

【0004】一方、カーボンナノチューブ（以下、単に「ナノチューブ」ということがある）は、フラーレンと同様、炭素のみを構成元素とした新しい材料であり、光官能効果、半導体材料等としての機能を有することが発見され、電子工業の各分野における活用が望まれている。特に、ナノチューブは、わずかに原子配列の仕方（カイラリティ）が変化することで、半導体にも、導体にもなり得ることから、ナノメーターサイズの低次元電気伝導材料やスイッチング素子としての期待も高い。また、電界放出型の電子源や水素貯蔵材料としても注目されているほか、トンネル電子顕微鏡や原子間力顕微鏡の探針としての利用も試みられている。

【0005】従来、フラーレンやナノチューブは、レーザーアブレーション法、アセチレンガスをを用いた化学気相成長法（CVD法）、炭素棒電極を原料としたアーク放電による方法等で製造されてきた。フラーレンやナノチューブがアーク放電やレーザーアブレーション法等の方法で生成される科学的根拠については、現在でも不明である。

【0006】フラーレンやカーボンナノチューブの製造に関しては、大量合成を目的に種々の方法が検討されてきた。初期において考案された抵抗加熱法は、希ガス中で2本のグラファイトの先端を接触させ、数十Aから数百Aの電流を通電させることにより、グラファイトを加熱、蒸発させるものであった。しかし、この方法では、グラム単位の試料を得ることは非常に困難であるため、現在ではほとんど用いられていない。

【0007】レーザーアブレーション法とは、グラファイトにYAGレーザーのようなパルスレーザーを照射し、グラファイト表面でプラズマを発生させ、煤を生じさせる方法である。この方法の特徴は、後述のアーク放電法に比べ、 $C_{60}$ フラーレンの生成効率が高く、また、純度の高いナノチューブやフラーレンが得られることにある。

【0008】化学気相成長法では、原料としてアセチレンガスやメタンガスをを用い、原料ガスの化学分解反応により、高純度のナノチューブやフラーレンが製造できる。最近では、フッ素化合物を化学処理し、電子線照射等により効率良くナノチューブを製造する方法も発見されている。

【0009】化学気相成長法における化学反応は、原料の熱分解過程に依存しているので、純度の高いナノチューブを製造することが可能である。また、原料がガスな

ので、原料の連続投入も可能である。しかし、化学気相成長法は熱平衡反応なので、成長速度が極めて遅いという問題がある。またフッ素化合物を原料とした化学気相成長法は、高い製造効率を有し、かつ、その技術は多重壁のナノチューブを製造することにおいて有効であるが、電子素子として有望視されている単一壁のナノチューブの製造には不向きである。

【0010】アーク放電法とは、グラファイト棒を陰極と陽極に用い、HeやAr等の希ガス中で、印加電圧を数十Vとし、電極間に数十Aの電流を流すことで、アーク放電を起こし、その結果、陽極先端部は約4000℃程度まで温度が上昇し、陽極の先端部が蒸発して、ナノチューブやフラーレンを含有する煤が陰極や装置の内壁に堆積するというものである。ナノチューブやフラーレンはその煤の中に数%程度の割合で含まれている。フラーレンはベンゼン等の有機溶媒に溶かし、液体クロマトグラフ法で煤から分離して精製する。ナノチューブは分子サイズが大きいので、溶解可能な有機溶媒は存在せず、煤から超音波法や熱処理法等により分離して精製する。また陽極にNi化合物や鉄化合物を含有させると、触媒作用が発現し、単一壁のナノチューブを効率良く製造することができる。

【0011】上記アーク放電法において、グラファイト棒を電極として用いると、アークプラズマ中に多量に存在する電子やイオンが陽極側のグラファイト棒に衝突する。その結果、グラファイト棒の先端の温度は約4000℃まで上昇し、炭素のイオンや中性粒子が多量に放出される。これらが、陰極やチャンバーに付着したり、陽極側に再付着する過程で、フラーレンやナノチューブが生成されると考えられている。しかし、アークプラズマ中では、励起されたイオンや電子との衝突により、複雑な化学反応が多様に起きているので、炭素イオンの量や運動エネルギーを安定に制御することが難しく、フラーレン、ナノチューブとともに多量のアモルファスカーボン粒子およびグラファイト粒子が生成し、それらの混在した煤になってしまう。しかも、煤中のナノチューブやフラーレンの濃度は極めて低く、数%以下である。

【0012】従って、煤からナノチューブやフラーレンを分離精製すると、結果的に、きわめて少ない量のナノチューブやフラーレンしか得られない。フラーレンはベンゼン等の有機溶媒に溶けるので、高純度の精製が容易である。しかしながら、ナノチューブは化学処理や超音波振動法で分離精製しても、アモルファスカーボンやグラファイト粒子を完全に除去することは不可能であり、高い濃度での単離はできない。従って、従来のアーク放電法では、一度に製造できるナノチューブおよびフラーレンの量は極めて少なく、製造効率は著しく低い。かかる状況から、フラーレンおよびカーボンナノチューブの大量生産が望まれている。

【0013】一般に、アーク放電法にてカーボンナノチ

ューブやフラーレンを製造する際には、電極としてグラファイトが使用されるが、この電極がアーク放電により、CやC<sub>2</sub>などのカーボン種を含むプラズマを発生させる。このカーボン種がフラーレンやカーボンナノチューブのソースとなっていることは明らかである。従って、カーボンナノチューブやフラーレンを大量合成するには、このソースを大量に供給すれば、それに応じた量の炭素物質を製造することができるはずである。しかし、従来は、ソースの供給は電極自体のみであったため、放電時間が長くなるにつれ陽極電極が短くなってしまふ。大量合成をしようとすれば、グラファイト電極を安定的に、かつ、連続的に供給しなければならない、そのための装置を実現しようとすると複雑な機構になるか、あるいは大型な装置にならざるを得ない。

【0014】このことはグラファイトをターゲットとしたレーザーアブレーション法でも同様で、ナノチューブやフラーレンの含有率は多少高くなる傾向にあるものの、アーク放電法と同様に、煤の大量合成は困難である。

【0015】従って、従来の製造方法では、製造効率が低く、得られる煤に含まれるナノチューブやフラーレンの純度が低いことに課題がある。特に、数nmオーダーの電子スイッチング素子を実現する材料として期待されているナノチューブを効率良く製造するには、純度の高いナノチューブを多量に製造できる工業的製造方法および製造装置が必要とされている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、アモルファスカーボンやグラファイト粒子等の不純物濃度が低く、純度の高いナノチューブやフラーレンを高い製造効率で、連続的に製造し得る製造方法および製造装置を提供することである。

【0017】

【課題を解決するための手段】上記課題に鑑み、鋭意研究の結果、本発明者らは、炭素源として含炭素液状物質を使用し、含炭素液状物質を放電プラズマ中に供給する装置を使用すると、高純度および高収率でナノチューブおよびフラーレンが得られることを発見し、本発明を完成した。すなわち、本発明は、

【0018】＜1＞ 系内を1.3Pa以下に減圧し、少なくとも含炭素液状物質を供給して系内を1.3kPa～93.3kPaとし、アーク放電を行い、該アーク放電により発生する放電プラズマ中に含炭素液状物質を供給し、該含炭素液状物質を分解もしくは励起して、カーボンナノチューブおよび／またはフラーレンを生成させることを特徴とするカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法である。

【0019】＜2＞ 前記含炭素液状物質が、有機溶媒であることを特徴とする＜1＞に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法である。

【0020】＜3＞ 前記含炭素液状物質が、石油系液体、鉱物油および脂肪酸エステルのものであることを特徴とする＜1＞に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法である。

【0021】また、本発明は、  
＜4＞ 少なくとも、真空チャンバー内にアーク放電を行って放電プラズマを発生させる一対の電極が設けられ、かつ、前記真空チャンバー内にキャリアガスを供給し得るガス供給手段と、前記放電プラズマ中に導入管から含炭素液状物質を供給し得る原料供給手段と、を具備することを特徴とするカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置である。

【0022】＜5＞ 前記原料供給手段が含炭素液状物質を霧状に供給し得ることを特徴とする＜4＞に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置である。

【0023】＜6＞ さらに、前記一対の電極間の距離を調整し得る間隙調整手段を具備することを特徴とする＜4＞または＜5＞に記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置である。

【0024】＜7＞ 前記一対の電極のうち、少なくとも一方の電極を冷却し得る冷却手段が設けられていることを特徴とする＜4＞～＜6＞のいずれかに記載のカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置である。

【0025】

【発明の実施の形態】以下、本発明のナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法とその製造方法に使用される製造装置について、図1を参照して説明する。

【0026】＜1. ナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置＞本発明のナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置は、図1に示すように、少なくとも、真空チャンバー10内にアーク放電を行って放電プラズマを発生させる一対の電極11a、11bが設けられ、前記真空チャンバー内にキャリアガスを供給し得るガス供給手段17と、前記放電プラズマ中に含炭素液状物質を供給し得る導入管15を具備した原料供給手段16と、からなる。

【0027】真空チャンバー10は、ステンレス等の金属製であることが好ましい。真空チャンバー10には、系内を減圧するためのロータリーポンプ14および圧力測定のための圧力計（図示せず）が設置されている。また、真空チャンバー10内に設けられる電極11aおよび11bは、直流または交流電圧を印加するために電源18と接続されている。電極11aおよび11bは、図面上、左右に対向して配置されている。なお、安定して放電プラズマを発生させることであれば、電極の配置はこれに限定されるものではない。

【0028】電極材料としては、カーボン、鉄、銅、ステンレス、ニッケル、タングステン、タンタル、モリブ

デン等のいずれかを使用するのが好ましいが、高温のアーク放電を起こすために、高融点のカーボン、タングステンを使用するのがより好ましい。また、カーボンを電極とした場合、電極に、ニッケル、イットリウム、カーボン粉末等の公知の触媒を含有させると、これらの作用により、単一壁ナノチューブの生成を促進させることができる。なお、上記触媒を電極に含有させる方法としては、電極に1以上の穴を設けて触媒を充填する方法や電極作製時に触媒を混合する方法等が挙げられる。

【0029】電極11a、11bには、これらを冷却し得る冷却手段（図示せず）が設けられているのが好ましい。冷却手段を設ける場合には、熱伝導率の高い銅を電極材料として使用するのが好ましい。かかる冷却手段を設けると、電極が冷却されてその温度が一定に保たれ、アーク放電を安定して発生させることができる。冷却手段を設ける電極としては陽極（交流の場合は径の小さい電極、以下同様）、陰極（交流の場合は径の大きい電極、以下同様）のいずれでもよい。陽極に冷却手段を設けると陽極の過熱を抑制でき、陰極に設けると析出するナノチューブやフラーレンのグラファイト化を防ぐことができる。冷却手段による冷却方法としては、電極を支持する支持体に、銅等からなる水冷パイプを巻きつけて冷却する方法や少なくとも一方の電極にキャリアガスを吹き付ける方法等を挙げることができる。

【0030】直流および交流のいずれを使用した場合も、一方の電極が他方の電極より小径であることが好ましい。特に、直流の場合は、陽極が陰極より小径であることが好ましい。図1においては、電極11aが電極11bより小径となっている。また電極11a、11bの電極面（放電面）を平行とすると、安定なアーク放電の発生が可能となり、気相でフラーレン等の成長をさらに促進させることができる。

【0031】電極11aは可動装置（間隙調整手段）13に支持されている。可動装置13により、電極11aは、その軸方向に移動が可能となっており、アーク放電時の電極11a、11b間の距離（電極間距離）を容易に調整することができる。したがって、可動装置13により、放電中に電極11aが消耗しても、電極間距離を一定に保つことができる。なお、図面上、可動装置13は電極11a側に配されているが、電極11b側に配しても、電極11aおよび11b双方に配しても構わない。但し、電極11aが消耗した際、電極11a、11bの間隙の位置を変えずに電極間距離を調整し得る点で、可動装置13は電極11a側に配されているのが好ましい。

【0032】本発明の製造装置には、含炭素液状物質を真空チャンバー10内の放電プラズマ中に導入するための導入管15が設けられており、導入管15の含炭素液状物質の噴霧口15'は、電極間の中央であって、発生する放電プラズマにできるだけ近い位置に設けるのが好

ましい。この導入管15は電極間で発生する放電プラズマ中に含炭素液状物質を供給するために用いられる。導入管15から含炭素液状物質が霧状（ミスト状）に供給されることで、放電プラズマ中に効率良く含炭素液状物質が供給され、これが炭素源となってフラーレンやナノチューブが生成される。従って、このような装置を使用すれば、従来のカーボン電極間でのみ生成するナノチューブやフラーレンよりもその収量を向上させることができる。

【0033】導入管15の噴霧口15'側と反対側の端部は枝分かれしており、枝分かれの一方は、含炭素液状物質が充填されている原料供給手段16に接続され、他の一方は、キャリアーガスボンベ17と接続されている。但し、キャリアーガスボンベ17は導入管15と別系統で真空チャンバー10と連結していてもよい。また、原料供給手段16はヒーター19を設けた構成としてもよい。原料供給手段16にヒーター19を設ければ、液体原料を加熱し気化させて、含炭素液状物質をチャンバー内に導入することも可能となる。このような構成としても、含炭素液状物質が放電プラズマ中に、高濃度の気体状態で供給されるので、効率良くナノチューブやフラーレンを生成させることができる。

【0034】《2. ナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法》本発明のナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法は、系内を1.3Pa以下に減圧し、少なくとも含炭素液状物質を供給して系内を1.3kPa～93.3kPaとし、アーク放電を行い、該アーク放電により発生する放電プラズマ中に前記含炭素液状物質を供給し、該含炭素液状物質を分解もしくは励起して、カーボンナノチューブおよび／またはフラーレンを生成させるものである。

【0035】以下、図1を参照して、本発明のナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0036】まず、ロータリーポンプ14を使用して、真空チャンバー10内を1.3Pa（ $10^{-2}$ Torr）以下まで減圧する。キャリアーガスボンベ17からキャリアーガスとして、ヘリウム、アルゴン、水素、窒素、酸素、二酸化炭素のうちいずれかを導入管15を通じて真空チャンバー10内に導入し、再び、1.3Pa以下まで減圧して真空チャンバー10内に大気が残留しないようにする。このような減圧、キャリアーガス置換、減圧からなる工程を必要に応じて複数回行う。

【0037】含炭素液状物質が充填された原料供給手段16から、導入管15を通じて真空チャンバー10内に含炭素液状物質を必要に応じてキャリアーガスとともに、圧力が1.3kPa（10Torr）～93.1kPa（700Torr）、好ましくは、39.9kPa（300Torr）～79.8kPa（600Torr）になるまで供給し、かかる範囲で製造時の圧力を一

定とする。

【0038】前記含炭素液状物質としては、有機溶媒や石油系液体、鉱物油または脂肪酸エステル等を使用するのが好ましい。有機溶媒としては、常温（15℃）で液体であり、150℃以下で気化しやすいものが好ましく、具体的には、アセトン等のケトン類；メタノール、エタノール、ブタノール、プロパノール等のアルコール類；ペンタン、ヘキサン、オクタン等の液状パラフィン炭化水素類；ベンゼン、クロロベンゼン等の芳香族炭化水素類；メチルエーテル、エチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類；アセトニトリル、クロロフォルム、塩化エチレン、塩化メチレン、メチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、等が挙げられる。

【0039】石油系液体としては、ケロシン、ガソリン、重油、ナフサ類、アイソパー類等；鉱物油としては、ギヤ油、タービン油、マシン油、切削油等；脂肪酸エステルとしては、オリーブ油、椰子油、サラダ油、ニシン油等の動植物油等；がそれぞれ挙げられる。

【0040】また上述した含炭素液状物質に触媒として、鉄化合物、ニッケル化合物、イットリウム化合物等を溶解および／または分散させることで、原料を持続的に投入しても、単一壁ナノチューブの製造を容易に実現させることができる。鉄化合物としてはフェロセン、ニッケル化合物としてはニッケロセン、イットリウム化合物としては硝酸イットリウム、を使用するのが好ましい。

【0041】含炭素液状物質を導入後、電極11a、11bに電圧を印加してアーク放電を行う。アーク放電を行うには、電極間に交流もしくは直流の電圧を印加し、10A～1000Aの電流、好ましくは20A～100Aの電流を流す。アーク放電時は、電流値が一定になるように、電圧もしくは電極間距離を変化させる。電圧は10～40Vが好ましく、20～30Vがより好ましい。一方、電極間距離は0.1～10mmとするのが好ましく、1～5mmがより好ましい。

【0042】また、アーク放電を行う前に、コンタクトアーク処理を行ってもよい。コンタクトアーク処理とは、電極同士を接触させておき、電圧を印加してから、可動装置13により一定の電極間距離まで電極11a、11bを離して、放電プラズマを発生させる処理をいう。かかる処理により、安定した放電プラズマが容易、かつ、迅速に得られる。

【0043】放電プラズマ中に供給された含炭素液状物質は、分解もしくは励起されて、その一部はナノチューブやフラーレンとして電極11bもしくは真空チャンバー10の内壁面に生成される。

【0044】以上から、本発明のナノチューブおよび／またはフラーレンの製造方法は、含炭素液状物質を導入管15を通じて、好ましくは霧状（ミスト状）に噴霧してアーク放電プラズマ中に供給し、ナノチューブやフラ

ーレンの気相成長を促進するものである。このような方法によれば、原料を連続的に供給することができ、ナノチューブやフラーレンの連続製造が可能となる。

【0045】さらに、原料となる液体の種類も上述のような炭素を含有する含炭素液状物質であればよいので原料の選択幅が広く、生産における経済性や耐環境性を向上させることが容易である。また原料の不純物濃度を低下させることで、製造するナノチューブやフラーレンの純度をさらに向上させることができる。

【0046】本発明のナノチューブおよび／またはフラーレンの製造装置もしくは製造方法であれば、液体の含炭素液状物質を使用し、放電プラズマ中に噴霧することで、炭素を含む化合物を多量に導入することが可能になり、非常に速い成長速度を実現することができる。

【0047】本発明の製造方法によれば、ナノチューブおよびフラーレンを同時に製造することが可能であるが、放電時の系内の圧力を制御することで選択的にナノチューブまたはフラーレンを割合的に多く製造することができる。すなわち、圧力を高くすることでナノチューブを、圧力を低くすることでフラーレンを、割合的により多く製造することができる。

【0048】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれらの例に制限されるものではない。

【0049】（実施例1）図1に示す装置を使用して、含炭素液状物質としてアセトンを用い、ナノチューブおよびフラーレンを製造した。電極11aおよび11bにはそれぞれ外径5mmおよび15mmのグラファイト棒を用いた。電源18は交流電源とした。

【0050】真空チャンバー10内をロータリーポンプ14により $1.3\text{ Pa}$  ( $10^{-2}\text{ Torr}$ )以下に減圧し、その後、Heを導入し、容器内をHe置換した。この工程を3回繰り返す、最終的に $1.3\text{ Pa}$ に減圧した。その後、アセトンを導入管15を通して真空チャンバー10内に供給し、製造時の圧力を $66.5\text{ kPa}$  ( $500\text{ Torr}$ )とした。

【0051】コンタクトアーク処理を行って電極11a、11b間にアーク放電を発生させてから、可動装置13により電極間を2mm程度離れた。含炭素液状物質を供給しながら圧力を $66.5\text{ kPa}$ に維持して40秒間アーク放電を行った後、容器内を大気圧に戻し、電極に付着している炭素物質を取り出した。なお、放電時に印可した電圧は、周波数50Hz、電圧200Vの交流であり、70Aの電流が流れた。アーク放電時の含炭素液状物質の供給量は $200\text{ ml/min}$ とした。

【0052】電極11b（外径15mmの電極）に付着した炭素物質の重さは184mgであった。生成した炭素物質をSEM（走査型電子顕微鏡、日立S-4500）で観察した結果を図2に示す。

【0053】図2のSEM写真（10000倍）からわ

かるように、ナノチューブが多く生成し、不純物が極めて少ないことが確認された。このSEM写真から得られた炭素物質中のナノチューブの純度を見積もると、70%～90%であることがわかった。またTEM（透過型電子顕微鏡、日立H-9000）観察より、10nm～50nmの多層カーボンナノチューブが生成しているのが確認された。

【0054】なお、上記ナノチューブの純度は、任意の場所（電極上の堆積物）から採取した炭素物質のSEM写真の複数枚から、ナノチューブと、フラーレンおよびその他の物質（グラファイトやアモルファスカーボン等）と、の面積比を算出し、これを体積比にして求めた（以下の実施例および比較例についても同様）。

【0055】（実施例2）電極11a（外径5mmの電極）を陽極とし、直流電源（電圧200V、電流70A）を使用した以外は実施例1と同様にして、ナノチューブおよびフラーレンを製造した。放電後の外径15mmの電極に付着した炭素物質の重さは1.385gであった。また、ナノチューブの純度は75～90%であった。

【0056】上記条件で作製した際の真空チャンバー10の内壁面に付着した炭素物質を回収し、ベンゼンで抽出したところ、フラーレンが得られた。なお、真空チャンバー10内の圧力を $1.3\text{ kPa}$ ～ $93.1\text{ kPa}$ の間において変化させて実験したところ、いずれの圧力でもナノチューブとフラーレンとが生成した。

【0057】（実施例3）電極11a（外径5mmの電極）を陽極とし、電極11aの電極面に2mm径の円柱状の穴を開けて、そこにNi粉末3重量部、Y粉末1重量部およびカーボン粉末2重量部からなる混合粉末を充填した以外は、実施例2と同様の条件でナノチューブおよびフラーレンを製造した。その結果、炭素物質が312mg得られ、TEM観察より、直径1nm～2nmの単層カーボンナノチューブが生成していることが確認された。また、ナノチューブの純度は60～85%であった。

【0058】（実施例4）含炭素液状物質にケロシンを使用した以外は実施例1と同様にしてナノチューブおよびフラーレンを製造した。放電後の電極11b（外径15mmの電極）に付着した炭素物質の重さは217mgであった。また、ナノチューブの純度は60～80%であった。得られた炭素物質をSEM観察およびTEM観察した結果、多層カーボンナノチューブの生成が確認された。

【0059】（比較例1）含炭素液状物質を使用しない代わりに、ヘリウムガスを真空チャンバー10内に供給し、製造時の圧力を $66.5\text{ kPa}$ とした以外は、実施例1と同様にしてナノチューブおよびフラーレンを製造した。放電後の電極11b（外径15mmの電極）に付着した炭素物質は9.4mgであった。得られた炭素物

質についてSEM観察を行った。図3のSEM写真（13000倍）から明らかなように、グラファイトやアモルファスカーボン等、ナノチューブやフラーレン以外の物質が多く生成しているのが確認された。ナノチューブの純度は45～60%であった。

【0060】以上、実施例1～4および比較例の結果から、本発明の製造装置および製造方法を使用すれば、生成する炭素物質の量が向上するだけでなく、ナノチューブの純度が向上することがわかる。また、実施例3に示すように、製造時に触媒成分を共存させると、単層カーボンナノチューブが選択的に得られることがわかる。

【0061】

【発明の効果】以上のように、本発明の製造方法および製造装置によれば、純度の高いカーボンナノチューブおよび／またはフラーレンを大量生産することができるので、工業的有用性は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の製造装置の一実施例を示す概略図である。

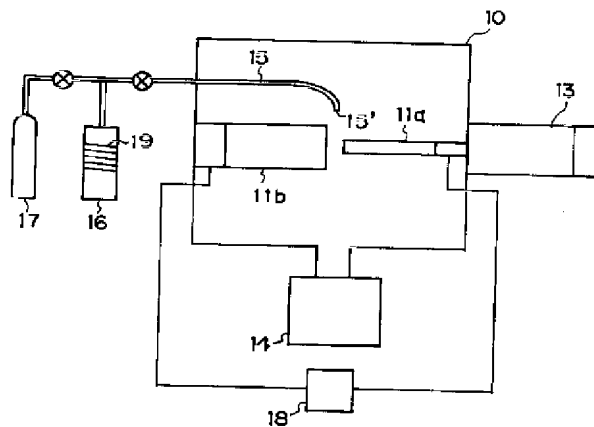
【図2】 本実施例により得られた炭素物質のSEM写真である。

【図3】 比較例により得られた炭素物質のSEM写真である。

【符号の説明】

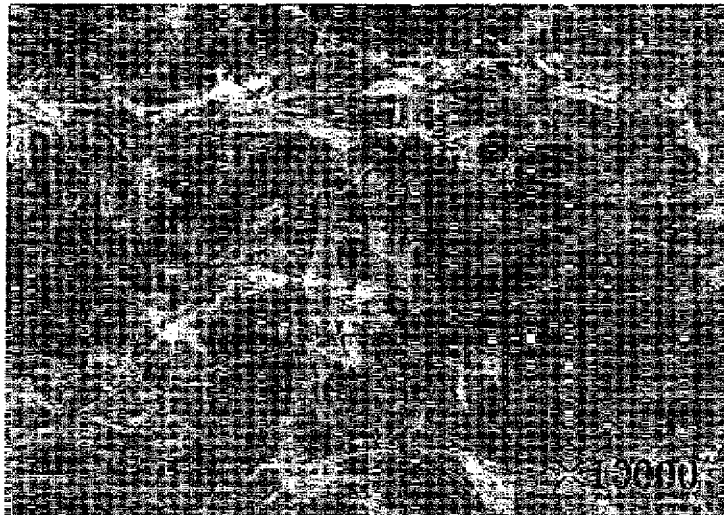
- 10・・・真空チャンバー
- 11a、11b・・・電極
- 13・・・可動装置
- 14・・・ロータリーポンプ
- 15・・・導入管
- 15'・・・噴霧口
- 16・・・原料供給手段
- 17・・・ガスボンベ
- 18・・・電源
- 19・・・ヒーター

【図1】





【図2】



【図3】



---

フロントページの続き

(72)発明者 渡邊 浩之  
神奈川県南足柄市竹松1600番地 富士ゼロ  
ックス株式会社内

(72)発明者 清水 正昭  
神奈川県足柄上郡中井町境430グリーンテ  
クなかい 富士ゼロックス株式会社内  
Fターム(参考) 4G046 CA01 CA02 CB01 CB08 CB09  
CC02 CC06 CC09